

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-070761

(43)Date of publication of application : 26.03.1991

(51)Int.Cl.

C08L 53/02
C08L101/00

(21)Application number : 01-206617

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.08.1989

(72)Inventor : SHIRAKI TOSHINORI

(54) DISINTEGRATING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a disintegrating resin composition slowly disintegrating by the action of light, etc., within a specific period, useful from the viewpoint of waste disposal and suitable for food packaging, etc., by compounding a thermoplastic resin and a block copolymer having high vinyl bond content in the conjugated diene block.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by compounding (A) a block copolymer composed of a conjugated diene (e.g. 1,3-butadiene) and a vinyl aromatic hydrocarbon (e.g. styrene or 0-methylstyrene), containing 5-95wt.% (preferably 15-85wt.%) of the vinyl aromatic hydrocarbon, having a vinyl bond content of ≥ 15 wt.% (preferably 20-80wt.%) in the conjugated diene block, containing at least one structure unit containing a polymer block composed of a conjugated diene polymer and/or a copolymer of conjugated diene and a vinyl aromatic hydrocarbon bonded at both terminals to vinyl aromatic hydrocarbon polymer blocks and having a distribution width of the vinyl bond content in the conjugated diene block of $\geq 5\%$ and (B) A thermoplastic resin.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-70761

⑬ Int. Cl.⁹

C 08 L 53/02
101/00

識別記号

LLX
LSY

庁内整理番号

7142-4J
6917-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)3月26日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全13頁)

⑮ 発明の名称 崩壊性樹脂組成物

⑯ 特 願 平1-206617

⑰ 出 願 平1(1989)8月11日

⑱ 発 明 者 白 木 利 典 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑳ 代 理 人 弁理士 野崎 誠也

明 細 書

1. 発明の名称

崩壊性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素から成り、ビニル芳香族炭化水素の含有量が5～95重量%で、かつ共役ジエン部のビニル結合含有量が15%以上であるブロック共重合体と

(b) 熱可塑性樹脂

から成る崩壊性樹脂組成物。

2. 成分(a)のブロック共重合体が共役ジエン部のビニル結合含有量が15%以上である共役ジエン重合体及び/又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体から成る重合体ブロックBの両端がビニル芳香族炭化水素重合体ブロックAに結合した構造単位を少なくとも1つ有するブロック共重合体である請求項1記載の崩壊性樹脂組成物。

3. 成分(a)のブロック共重合体が共役ジエン部のビニル結合含有量の分布幅が5%以上であるブ

ロック共重合体である請求項1又は2記載の崩壊性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、光等により特定期間中に徐々に劣化して崩壊する易崩壊性の樹脂組成物に関し、更に詳しくは、共役ジエン部のビニル結合含有量の多いブロック共重合体と熱可塑性樹脂から成る上記性質を有する樹脂組成物に関する。本発明の易崩壊性樹脂組成物は廃棄物処理の観点から特に有用である。

(従来の技術)

共役ジエンとビニル芳香族炭化水素から成るブロック共重合体は、比較的ビニル芳香族炭化水素含有量が少ない場合、加硫をしなくても加硫された天然ゴム或いは合成ゴムと同様の弾性を常温にて有し、しかも高温で熱可塑性樹脂と同様の加工性を有することから、膜物、プラスチック改質、アスファルト、粘着剤分野等で広く利用されている。又、比較的ビニル芳香族炭化水素含有量が多

いは、透明で耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂が得られることから、食品包装容器分野を中心に近年その使用量が増加すると同時に用途も多様化しつつある。

かかる各種用途において、ブロック共重合体は無機充填剤や有機充填剤、熱可塑性樹脂等と組合わせて一般に使用される。例えば特公昭45-19368、特公昭51-86292、特開昭53-98048号公報には、ブロック共重合体にポリスチレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ナフテン系オイル等の軟化剤、クレー、炭酸カルシウム等の有機充填剤を配合した組成物を原料に使用することが記載されている。又特公昭44-7126号公報、特公昭47-43618号公報、特公昭52-21012号公報にはポリスチレンやゴム変性ポリスチレンに上記ブロック共重合体を配合して耐衝撃性を改善する方法が記載されている。又同様に特公昭42-19935号公報、特公昭45-4624号公報、特公昭48-5087号公報、特公昭48-1887号公報、特開昭48-82851号公報にはそれぞれポリプロピレン、ポリエチ

レン、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂に上記ブロック共重合体を配合してその特性を改善する試みがなされている。

ところで、一般に合成樹脂や合成ゴム等の合成高分子材料は自然環境下において酸素やオゾン、紫外線、水等により劣化しにくく、又天然高分子に比較して微生物による腐敗分解を受けにくい。その腐棄物は自然環境や生活環境の悪化、農・水産業の生産活動の阻害、不完全な処理による二次公害の発生等種々の社会問題を引起している。そのため、これらの問題を解決することを目的として合成高分子材料に光崩壊性や微生物分解性を付与し、自然環境下で分解されやすくする検討が種々試みられている。

例えば、特公昭49-37591号公報には、スチレンとブタジエン又はイソブレン又は任意の割合のブタジエン・イソブレン混合物から成る混合物をラジカル的に共重合させることにより自動酸化分解を促進した易劣化性樹脂の製造法が記載され

ている。又、特公昭42-18812号公報には、光により励起されやすい置換基として >C=O 基を導入して光接触酸化劣化を促進したエチレンと一酸化炭素の共重合体が記載されている。更に、特公昭49-1984号公報や特公昭51-2110号公報には、接触酸化分解促進剤として遷移金属化合物を添加した樹脂組成物、光増感酸化分解促進剤としてベンゾフェノン、アントラセン等の化合物を添加した樹脂組成物が記載されている。

一方、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素から成るブロック共重合体の光崩壊性の改良に関する試みもなされており、例えば特開昭64-14248号公報には、スチレン系炭化水素の含有量が60～90wt%のブロック共重合体樹脂に、スチレン系炭化水素の含有量が10～40wt%のブロック共重合体ゴムを配合した光崩壊性フィルム又はテープが記載されている。しかしながらこの光崩壊性フィルム又はテープは、特開昭52-115855号公報に記載された「低収縮性及び耐衝撃性の優れた2軸延伸熱収縮性スチレン系フィルム」と実質的に同一

範ちゅうのものであり、光崩壊性が不十分のためその改良が要望されている。

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、易崩壊性の材料を得る方法として種々の方法が提案されているが、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素から成るブロック共重合体に熱可塑性樹脂を配合した組成物の崩壊性を改善する試みはなされていない。本発明は、太陽光線等の光に曝露する前は良好な機械的強度を有し、太陽光線や紫外線等の光の照射を受けてある程度の時間を経過した後は容易に劣化し、自然に崩壊する性質を有する樹脂組成物を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明者らは、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素から成るブロック共重合体と熱可塑性樹脂との組成物の崩壊性、とりわけ光崩壊性を改良することについて鋭意検討した結果、共役ジエンに基づくビニル結合の含有量が特定量のブロック共重合体を用いることによりその目的が達成されるこ

とを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

(a) 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素から成り、ビニル芳香族炭化水素の含有量が5～95重量%で、かつ共役ジエン部のビニル結合含有量が15%以上であるブロック共重合体と

(b) 熱可塑性樹脂

から成る崩壊性樹脂組成物に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、成分(a)として使用するブロック共重合体は、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素から成り、ビニル芳香族炭化水素の含有量が5～95重量%、好ましくは10～90重量%、更に好ましくは15～85重量%であり、かつ共役ジエン部のビニル結合含有量が15%以上、好ましくは15～85%、更に好ましくは20～80%であるブロック共重合体である。共役ジエン部のビニル結合含有量が15%未満の場合には崩壊性が不足するため好ましくない。ビニル結合含有量が85%を超える場合は、崩壊性が過大となるばかりでなく低温特

性も劣る傾向がみられるため85%以下とすることが推奨される。共役ジエン部のビニル結合含有量のとりわけ好ましい範囲は25～75%である。本発明で使用するブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量が5重量%未満の場合には熱可塑性樹脂との相溶性に劣り、95重量%を超えると組成物の耐衝撃性が不足するため好ましくない。

本発明で使用するブロック共重合体は、共役ジエン部のビニル結合含有量が15%以上である共役ジエン重合体及び/又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体から成る重合体ブロックBの両端がビニル芳香族炭化水素重合体ブロックAに結合した構造単位を少なくとも1つ有するブロック共重合体が好ましい。かかる構造単位を有するブロック共重合体を用いた組成物は、そのような構造単位を有しないブロック共重合体、例えば重合体ブロックBの片末端のみ重合体ブロックAに結合しているブロック共重合体に比較して崩壊性に優れる。重合体ブロックB中に共重合されているビニル芳香族炭化水素は均一に分布してい

ても、又テーパー状に分布していてもよい。均一に分布した部分及び/又はテーパー状に分布した部分は重合体ブロックB中に複数個共存してもよい。

本発明で使用するブロック共重合体は、その重合体鎖中に、重合体ブロックBの両端が重合体ブロックAに結合した構造単位を少なくとも1つ有する条件下において、他の重合体ブロックとして共役ジエン部のビニル結合含有量が15%未満である共役ジエン重合体及び/又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体から成る重合体ブロックB'を共存させることができる。かかる重合体ブロックB'は、その重合体鎖の末端の一方が重合体ブロックAに結合し、他の端は重合体ブロックAに結合していないものが、崩壊性の良い組成物を得る上で好ましい。

本発明において、共役ジエン部のビニル結合含有量とは、ブロック共重合体中に、1,2-結合、3,4-結合及び1,4-結合の結合様式で組込まれている共役ジエンのうち、1,2-結合及び3,4-結

合の結合様式で組込まれているものの割合である。ビニル結合含有量は赤外分光光度計、核磁気共鳴装置等により知ることができる。又、ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素は赤外分光光度計、紫外分光光度計、核磁気共鳴装置、屈折計等により測定することができる。

本発明で用いる共役ジエンとは、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等であるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。

本発明で用いるビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等があるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。これら

は1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。

本発明で使用するブロック共重合体の製造方法としては、ビニル結合含有量及びブロック構造が本発明で規定する範囲であれば従来公知のいかなる方法でも利用できる。本発明で使用するブロック共重合体の製造方法として原理的に応用できる方法としては、例えば特公昭58-19288号公報、特公昭43-17979号公報、特公昭45-81951号公報、特公昭46-32415号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-4108号公報、特公昭49-38957号公報、特公昭51-49567号公報、特公昭58-28925号公報等に記載された方法が挙げられる。これらは炭化水素溶剤中で有機リチウム化合物等の重合開始剤を用い、共役ジエンとビニル芳香族化合物をブロック共重合する方法である。

ビニル結合含量の調整は炭化水素溶剤中、有機リチウム化合物を開始剤とする重合方法においてビニル化剤として極性化合物を用い、極性化合物の種類、使用量、重合温度等をコントロールする

等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。

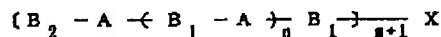
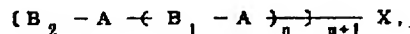
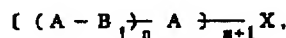
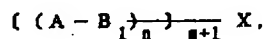
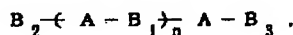
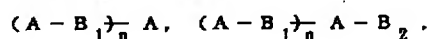
本発明で使用する水添前のブロック共重合体は、ブロック共重合体の少なくとも1つの重合体鎖末端に極性基含有原子団が結合したブロック共重合体を使用することができる。ここで極性基含有原子団とは、窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄、スズから選ばれる原子を少なくとも1種含有する原子団を云う。具体的には、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオネアネート基、ハロゲン化ケイ素基、アルコキシケイ素基、ハロ

ことにより行なうことができる。

炭化水素溶剤としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或いはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等が使用できる。有機リチウム触媒としては、有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物等である。これらの具体例としては、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等が挙げられる。又、極性化合物としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン

ゲン化スズ基、アルキルスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる極性基を少なくとも1種含有する原子団が挙げられる。より具体的には、特願昭61-129179号に記載された末端変性ブロック共重合体のうち、ビニル結合含量及びポリマー構造が本発明の範囲内である末端変性ブロック共重合体を使用することができる。

本発明で使用するブロック共重合体の好ましいポリマー構造は、一般式



(上式において、Aは前述した重合体ブロックA、

B_1 は前述した重合体ブロックB、 B_2 及び B_3 は前述した重合体ブロックB又は重合体ブロックB'である。但し、 B_1 の少なくとも1つが重合体ブロックBの場合には、他は必要に応じて重合体ブロックB'とすることができる。Xは多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基又は四塩化ケイ素、四塩化スズ、エポキシ化大豆油、ポリハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステル、ポリビニル化合物等のカップリング剤の残基を示す。m及びnは1以上の整数であり、一般に1~10、好ましくは1~5の整数である。)

で表わされる。本発明で使用するブロック共重合体は、上記一般式で表されるブロック共重合体の任意の混合物でもよい。又、必要に応じて、上記一般式で表されるブロック共重合体に $A-B_1$ 又は $A-B_2$ の一般式を有するブロック共重合体との混合物としてもよい。

本発明で使用するブロック共重合体において、重合体ブロックA及び重合体ブロックB又はB'の数平均分子量はそれぞれ 3,000~300,000、

好ましくは 5,000~200,000、更に好ましくは、7,000~100,000であり、ブロック共重合体全体としての数平均分子量は10,000~1,000,000、好ましくは20,000~800,000、更に好ましくは30,000~500,000である。

本発明で使用するブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物の含有量が80重量%未満、好ましくは55重量%以下の場合には熱可塑性弾性体としての特性を示し、ビニル芳香族化合物の含有量が80重量%以上、好ましくは85重量%以上の場合には熱可塑性樹脂としての特性を示す。従って、熱可塑性弾性体としての特性を有するブロック共重合体を使用する場合には、ビニル芳香族炭化水素の含有量を5重量%以上、80重量%未満、好ましくは10~55重量%の範囲に調整するのが好ましい。又、熱可塑性樹脂としての特性を有するブロック共重合体を使用する場合には、ビニル芳香族炭化水素の含有量を80~95重量%、好ましくは85~90重量%の範囲に調整するのが好ましい。

本発明において、特に好ましいブロック共重合

体は、重合体ブロックBにおけるビニル結合含有量の分布幅が5%以上、好ましくは10%以上、更に好ましくは15%以上であるブロック共重合体を用いることである。重合体ブロックBにおけるビニル結合含有量に上記の分布幅を持たせることにより崩壊性が良好で、かつ低温特性の良い組成物を得ることができる。ビニル結合含有量に分布幅を持たせるには、重合体ブロックBの重合時、重合温度に10℃以上、120℃以下、好ましくは15℃以上、100℃以下、更に好ましくは20℃以上、80℃以下の重合温度変化を持たせる方法が推奨されるが、その他前述の極性化合物を連続的に、又は逐次的に追添する方法等によってもコントロールできる。重合温度の変化によりビニル結合含有量に分布幅を持たせる場合、重合温度の変化の幅が10℃未満の場合には分布幅が狭いため好ましくなく、又120℃を超える場合は重合中に失活反応が起こる場合が過大となるため好ましくない。重合体ブロックBにおけるビニル結合含有量の分布幅は、例えば、重合体ブロックBの重合時に重合体

溶液の一部をサンプリングし、その時点における共役ジエンの転化率(コンバージョン)とビニル結合含有量を求め、下式により算出した微分ビニル結合含有量を相互に比較することにより求めることができる。

$$\text{微分ビニル結合含有量 (\%)} = \frac{C_{n+1} \times V_{n+1} - C_n \times V_n}{C_{n+1} - C_n}$$

(上式において、 C_n 及び C_{n+1} はそれぞれサンプルNo. n及びNo. n+1の共役ジエンのコンバージョン、 V_n 及び V_{n+1} はそれぞれサンプルNo. n及びn+1のビニル結合含有量である。上式から求めた微分ビニル結合含有量は、コンバージョン C_n とコンバージョン C_{n+1} 間における重合体連鎖間のビニル結合含有量を示す。)

重合体ブロックBにおけるビニル結合含有量が分布幅を持つ場合、該ブロックのビニル結合含有量は、そのブロックにおける平均値である。

本発明において、成分(b)として使用する熱可塑性樹脂は、本発明で規定する範囲外のビニル芳

香族炭化水素含有量が60～95重量%のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体樹脂、前記のビニル芳香族炭化水素系モノマーの重合体又は共重合体、前記のビニル芳香族炭化水素系モノマーと他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等との共重合体、ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)等から選ばれる少なくとも1種のビニル芳香族炭化水素系樹脂、ポリエチレン、エチレンを50%以上含有するエチレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えばエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物、エチレン-アクリル酸アイオノマーや塩素化ポリエチレン等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンを50%以上含有するプロピレンとこれと共重合可能なモノマーとの共重合体、例えばプロピ

レン-エチレン共重合体、プロピレン-アクリル酸エチル共重合体や塩素化ポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン-1、ブテン-1とこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であるポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデンを50%以上含有する塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であるポリ塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニルの含有量が50%以上である酢酸ビニルと他の共重合性モノマーとの共重合体であるポリ酢酸ビニル系樹脂及びその加水分解物、アクリル酸及びそのエステルやアミド、メタクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、これらアクリル酸系モノマーを50%以上含有する他の共重合可能なモノマーとの共重合体であるポリアクリレート系樹脂、アクリロニトリル及び/又はメタクリロニトリルの重合体、これらアクリロニトリル系モノマーを50%以上含有する他の共重合可能なモノマーとの共重合体であるニトリル樹脂、重合体の

構成単位がアミド基結合の繰返しによって結合されている線状ポリマー、例えばε-アミノカプロラクタムやω-アミノラウロラクタムの開環重合体、ε-アミノウンデカン酸の縮重合体、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸、セバシン酸等の二塩基酸との縮重合体等のポリアミド系樹脂、重合体の構成単位がエステル結合の繰返しによって結合されている線状ポリマー、例えばフタル酸やイソフタル酸等の二塩基酸又はこれらの誘導体と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等のグリコール成分との縮合体であるポリエステル系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂又は該樹脂にビニル置換芳香族炭化水素をグラフト重合せしめたグラフト化ポリフェニレンエーテル樹脂等のポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリオキシメチレン、トリオキサンとアルキレンオキサイドとの共重合体等のポリアセタール系樹脂、重合体の構成単位が炭酸エステル型結合の繰返しによって結合されている線状ポリマー、例え

ば4,4'-ジヒドロキシジフェニルアルカン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド等のジヒドロキシ化合物とホスゲンの反応によって得られる重合体、或いは前記ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートのエステル交換反応によって得られる重合体等のポリカーボネート系樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリアリルスルホン等のポリスルホン系樹脂、ジイソシアネート成分とグリコール成分との重付加反応によって得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂、トランスポリブタジエン、1,2-ポリブタジエン等のポリブタジエン系樹脂、ポリケトン系樹脂、ビスフェノールAとフタル酸成分から成る重縮合系ポリマーであるポリアリレート系樹脂、鎖状炭化水素高分子化合物の水素の一部又は全部をフッ素で置換した構造を有するフッ素樹脂、ポリオキシベンゾイル系樹脂、ポリイミド系樹脂などである。特に好適な熱可塑性樹脂は、ビニル芳香族炭化水素系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂及びその加水

分解物、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリブタジエン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂である。

本発明の組成物において、成分(a)と成分(b)の配合重量比は1:99~99:1、好ましくは3:97~97:3、更に好ましくは5:95~95:5である。成分(a)の配合量が1重量%未満の場合には組成物の崩壊性に対する改善効果がなく、逆に成分(b)の配合量が1重量%未満の場合には、成分(a)の改善効果が認められない。

本発明の組成物には無機充填剤及び/又は有機充填剤を配合して使用することができる。それらの具体例としては、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、亜鉛華、炭酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、タルク、ケイ酸土、ドロマイト、雲母粉、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、グラファイト、ガラス繊維、カーボンブラック、ハイスチレン樹脂、クマロン、インデン樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、変性メラミン樹脂、石油樹脂、リグニン、木粉、炭素繊維等が挙げられる。これ

らは成分(a)と成分(b)の合計量100重量部当たり1~200重量部、好ましくは10~150重量部用いられる。

又、本発明の組成物には軟化剤を配合することができ、それらの具体例としては、潤滑油、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、アロマ系プロセスオイル、パラフィン、ワセリン、アスファルト、植物油(ヒマシ油、綿実油、ナタネ油、大豆油等)、サブ、ロジン、脂肪酸等が挙げられ、これらは成分(a)と成分(b)の合計量100重量部当たり200重量部以下、一般に20~100重量部、好ましくは40~80重量部用いられる。

更に本発明の組成物には、有機パーオキシド、無機パーオキシド等の架橋剤、チタン白、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、その他の増量剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。具体的には、「プラスチック及びゴム用添加剤実用便覧」(化学工

業社)に記載された化合物類が使用できる。

特に、本発明の崩壊性組成物の崩壊時間を制御する目的で、紫外線吸収剤及び/又は耐候剤を添加して崩壊を遅延させたり、光崩壊性促進剤を添加して崩壊を促進させることは効果的である。紫外線吸収剤及び/又は耐候剤としては、ピペリジン誘導体等のヒンダードアミン化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等が挙げられる。光崩壊性促進剤としては、アセトフェノン及びその誘導体、ベンゾフェノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体等のカルボニル基を有する化合物、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マンガン等の遷移金属化合物等が挙げられる。

本発明の組成物は、種々の方法により成形加工され、成形体となる。成形方法の具体例としては、圧縮成形、射出成形、押出成形、ブロー成形(押出ブロー法、射出ブロー法、射出・押出ブロー成形法、シートブロー法、コールドバリソン法等)、カレンダー加工、積層成形、真空成形、圧空成形、

発泡加工、ペースト加工、粉末加工、注型、ライニング加工、フィルム加工(無延伸フィルム加工、延伸フィルム加工、ラミネーション、コーティング加工等)等が挙げられる。本発明の組成物は、これらの成形方法によりシート、フィルム、発泡体、各種形状の射出成形品、ブロー成形品、圧空成形品、真空成形品、積層体、粉体等の成形体に加工される。

本発明の組成物は種々の用途に利用できるが、とりわけ好適な用途としては、食品用包装・容器、医療用包装・容器、輸送時の衝撃を緩和するためのクッション材やパッキング材、パッキングケース、植物の振覆いフィルム等の農業用の資材、土木・建築等の産業用の資材等が挙げられる。尚本発明の組成物がフィルム、テープ或いはチューブの場合、その厚さは一般に10~200 μ m、好ましくは30~100 μ mであり、又シートの場合、その厚さは一般に200 μ m~5mm、好ましくは250 μ m~3mmである。

〔発明の効果〕

本発明の崩壊性樹脂組成物は、該組成物から成形体を作製した後で、太陽光線等の光に曝露する前は良好な機械的強度、例えば引張強度や耐衝撃性、伸びを有しているが、太陽光線や紫外線等の光の照射を受けてある程度の時間を経過した後は容易に劣化し、自然に崩壊する性質を有する。従って、本発明の崩壊性樹脂組成物を使い捨てのできる用途に使用した場合、従来の合成ゴムや合成樹脂製品の如く自然環境を損うことがなく、又回収、焼却等の手間を省くことができるため、廃棄物処理の観点から特に有用な樹脂組成物といえる。

〔実施例〕

以下に実施例を示すが、これらは本発明を代表するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。

本発明の実施例で使用したブロック共重合体の製造方法を以下に例示した。

〔ブロック共重合体(B)〕

窒素ガス雰囲気下において、ブタジエン10重量部とスチレン3重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.11重量部添加し、60℃で1時間重合した後、スチレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて80℃に更に1時間重合した。次に、極性化合物としてテトラメチルエチレンジアミンを0.08重量部と、ブタジエン50重量部及びスチレン7重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して2時間重合した。尚、この際、重合初期の温度を60℃とし、徐々に重合温度を昇温させて重合終了時においては約80℃になるように重合温度を調整した。その後、スチレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して約75℃の温度で80分間重合した。得られたブロック共重合体は、B'-A-B-A構造を有し、スチレン含有量40重量%、重合体ブロックB'におけるブタジエン部のビニル結合含有量の平均値は10%、重合体ブロックBにおけるブタジエン部のビニル結合含有量の平均値は40%であった。又、重合体ブロック

〔ブロック共重合体(A)〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン10重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウム0.09重量部と、極性化合物としてテトラメチルエチレンジアミンを0.05重量部添加し、50℃で1時間重合した後、ブタジエン80重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて2時間重合した。尚、このブタジエンの重合においては、重合初期の温度を50℃とし、徐々に重合温度を昇温させて重合終了時においては80℃になるように重合温度を調整した。その後、スチレン10重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して約75℃の温度で80分間重合した。得られたブロック共重合体は、A-B-A構造を有し、スチレン含有量20重量%、重合体ブロックBにおけるブタジエン部のビニル結合含有量の平均値が40%であるブロック共重合体であった。又、重合体ブロックBにおけるビニル結合含有量の分布幅を本発明に記載した方法で測定した結果、約18%であった。

Bにおけるビニル結合含有量の分布幅は約18%であった。

〔ブロック共重合体(C)〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン35重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.08重量部と、テトラメチルエチレンジアミンを0.09重量部添加し、60℃で1時間重合した後、ブタジエン20重量部とスチレン10重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて1時間重合した。尚、このブタジエンの重合においては、重合初期の温度を60℃とし、徐々に重合温度を昇温させて重合終了時においては80℃になるように重合温度を調整した。その後、スチレン35重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して約75℃の温度で1時間重合した。得られたブロック共重合体は、A-B-A構造を有し、スチレン含有量80重量%、重合体ブロックBにおけるビニル結合含有量の平均値が55%、ビニル結合含有量の分布幅が約12%であった。

[ブロック共重合体(D)]

窒素ガス雰囲気下において、スチレン70重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウム0.17重量部と、極性化合物としてテトラメチルエチレンジアミンを0.45重量部添加し、60℃で1時間重合した後、60℃の重合溶液にブタジエン30重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して断熱的に重合した。重合溶液の温度は最高90℃に達した。その後四塩化シリカを0.11重量部添加してカップリング反応を行なった。得られたブロック共重合体の主成分は(A-B)₄S1構造を有し、スチレン含有量75重量%、重合体ブロックBにおけるビニル結合含有量の平均値が48%、ビニル結合含有量の分布幅が約11%であった。

上記のブロック共重合体には、安定剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールとトリス(ノニルフェニル)フォスファイトをそれぞれ0.5重量部添加した。

実施例1～3及び比較例1

第1表に示したブロック共重合体25重量部、エ

チレン-酢酸ビニル共重合体(エバフレックスP 2505, 三井ポリケミカル製)25重量部、ポリエチレン(サンテックF180 S, 旭化成製)50重量部から成る組成物を成膜し、厚さ約50μmのフィルムを得る。これらのフィルムを30日間屋外の自然環境下に暴露し、崩壊性の状況を調べる。

結果を第1表に示すが、本発明の組成物から成るフィルムは良好な崩壊性を示す。

(以下余白)

表 1

使用したブロック共重合体	ポリマー構造	スチレン含有量(重量%)	重合体ブロックBのビニル結合含有量の平均値(%)	(注2) 崩壊性
	種類			
実施例1	ブロック共重合体(A)	20	40	◎
実施例2	(注1)	20	28	○
実施例3	(注1)	20	60	◎
比較例1	(注1)	20	10	△

(注1) 重合体ブロックBにおけるブタジエン部のビニル結合含有量が第1表に示した値を有するブロック共重合体を、極性化合物の添加量を変える他はブロック共重合体(A)と同様の方法により製造した。尚、比較例1のブロック共重合体は極性化合物を用いないで製造した。

(注2) 崩壊性は次の評価ランクに従って評価する。

◎：フィルムに強度及び伸びがなく、容易に崩壊する。

○：フィルムが硬化し、フィルム強度はあるものの伸びがないため力を加えると崩壊する。

△：力を加えると一部崩壊するが、全体が均一な崩壊性を示さない。

×：崩壊性テスト前の引張強度及び伸びと比較して大幅な低下がみられず、全体的に崩壊しにくい。

実施例4～7及び比較例2

第2表に示した配合組成の組成物から実施例1と同様のフィルムを作製し、その光崩壊性を調べる。結果を第2表に示す。

(以下余白)

第 2 表

	配 合 組 成 (重量部)				崩壊性
	ブロック共重合体(A)	エチレン-酢酸ビニル共重合体	ポリエチレン		
実施例4	92	2	6		◎
実施例5	75	5	20		◎
実施例6	50	10	40		◎
実施例7	8	22	70		○
比較例2	0	25	75		×

実施例8、9及び比較例3

ポリプロピレン (アサヒポリプロM1800、旭化成製) 70重量部と第3表に示したブロック共重合体30重量部から成る組成物を射出成形し、厚さ1mmのシートを作製する。得られたシートの崩壊性を実施例1と同様の方法により調べる。崩壊性の評価ランクは実施例1の方法に準じる。

(以下余白)

第 3 表

	ポリマー構造	使用したブロック共重合体			崩壊性
		スチレン含有量(重量%)	ビニル結合含有量の平均値(%)	重合体ブロックB'	
実施例8	B'-A-B-A [ブロック共重合体(B)]	40	40	10	○
実施例9	(注3) A-B'-A-B	40	40	10	△
比較例3	(注4) B'-A-B'-A	40	-	10	×

(注3) モノマーの添加順序及び極性化合物の添加時期を変える以外はブロック共重合体(B)と同様の方法で作製した。

(注4) 極性化合物を使用しないこと以外はブロック共重合体(B)と同様の方法で作製した。

実施例10及び比較例4

第4表に示したブロック共重合体60重量部とポリスチレン（スタイロン883，旭化成製）40重量部から成る組成物を押出成形し、厚さ 0.3mmのシートを作製する。得られたシートの崩壊性を調べ、結果を第4表に示す。

(以下余白)

第 4 表

	使用したブロック共重合体	ポリマー構造	スチレン含有量(重量%)	重合体ブロックBのビニル結合含有量の平均値(%)	(注6)崩壊性
実施例10	A-B-A ブロック共重合体(C)		80	55	◎
比較例4	(注5) A-B-A		80	10	△

(注5) 極性化合物を使用しないこと以外は、ブロック共重合体(C)と同様の方法で作製した。

(注6) サンシャインウエザオメーターで 100時間照射前後の引張伸びを測定し、光照射後の引張伸び保持率を崩壊性の尺度とする。

崩壊性の評価ランク

◎：引張伸び保持率20%未満

○：引張伸び保持率20%以上、40%未満

△：引張伸び保持率40%以上、60%未満

×：引張伸び保持率60%以上

実施例 11

ブロック共重合体(D) 15重量部と、ポリスチレン（スタイロン883，旭化成製）85重量部から成る組成物を2軸延伸し、厚さ 0.5mmのシートを作製する。このシートから圧空成形によりトレイを成形し、屋外の自然環境下での曝露による崩壊性を調べる。このトレイは優れた崩壊性を示す。

実施例 12、13

第5表に示したブロック共重合体 100重量部、P S（スタイロン879，旭化成製）25重量部、クレ-55重量部、ナフテンオイル50重量部、酸化チタン10重量部から成る組成物を圧縮成形し、厚さ 2mmのシートを作製する。

上記シートを3ヶ月間屋外の自然環境下に曝露し、崩壊性の状況を調べる。結果を第5表に示す。崩壊性の評価ランクは実施例1の方法に準じる。

(以下余白)

第 5 表

	使用したブロック共重合体				崩壊性
	ポリマー構造	スチレン含有量(重量%)	重合体ブロックBのビニル結合含有量の平均値(%)	重合体ブロックBにおけるビニル結合含有量の分布幅(%)	
実施例12	(注7)	30	30	20	◎
実施例13	(A-B)→ ₄ SI	30	30	3	○

(注7) ブロック共重合体(B)の製造に準じて作製した。
尚、実施例13で使用したブロック共重合体の製造においては、ブタジエンを含むクロヘキサン溶液を定置ポンプで一定量ずつ添加し、重合温度がほぼ一定になるようにコントロールした。

特開平3-70761 (12)

実施例14及び比較例5

第6表に示した配合処法に従って組成物を作製し、インフレーション製膜法により膜厚 100 μ のフィルムを作製する。得られたフィルムの崩壊性をサンシャインウェザオメーターで調べ、結果を第6表に示す。崩壊性の評価ランクは実施例10と同様である。

(以下余白)

第 6 表

	配 合 組 成						崩壊性
	ブロック共重合体の種類	配 合 量 (重量部)	ブロック共重合体の種類	配 合 量 (重量部)	ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン 配合量 (重量部)		
実施例14	ブロック共重合体 (C)	60	ブロック共重合体 (B)	30	HIPS (注8)	10	◎
比較例5	比較例4で使用したものと同一のブロック共重合体	60	比較例3で使用したものと同一のブロック共重合体	30	HIPS (注8)	10	△

(注8) スタイロン475D、旭化成製を使用する。

実施例 15

ポリフェニレンエーテル樹脂 ($[\eta] = 0.57$) 40重量部、ポリスチレン (スタイロン683、旭化成製) 20重量部、ブロック共重合体(D) 40重量部から成る組成物を射出成形し、厚さ3mmの容器を作製する。この射出成形容器を屋外の自然環境下に曝露する。この容器は良好な崩壊性を示す。

実施例 16

ポリブテン-1 (三井石油化学製) 85重量部と実施例12で使用したものと同一のブロック共重合体15重量部から成る組成物を成膜し、厚さ80 μ mのフィルムを作製する。このフィルムを屋外の自然環境下に曝露する。このフィルムは良好な崩壊性を示す。

実施例 17

ブタジエンの代わりにイソブレンを使用する以外はブロック共重合体(A)と同様の方法によりブロック共重合体を作製し、該ブロック共重合体を用いて実施例1と同様の組成物を作製する。該組成物から厚さ約100 μ mのフィルムを成膜し、屋外

の自然環境下に曝露する。このフィルムは良好な崩壊性を示す。

実施例 18

スチレンの代わりにパラメチルスチレンを使用する以外はブロック共重合体(C)と同様の方法によりブロック共重合体を作製し、該ブロック共重合体を用いて実施例10と同様の組成物を作製する。該組成物から厚さ0.3mmのシートを押出成形し、屋外の自然環境下に曝露する。このシートは良好な崩壊性を示す。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁理士 野崎 誠也